

P23800.P06



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Masashi SATO et al.

Appln No. : 10/614,007

Group Art Unit: Unknown

Filed : July 8, 2003

Examiner: Unknown

For : OLEFNIC RESIN COMPOSITION AND COATED ELECTRIC WIRE

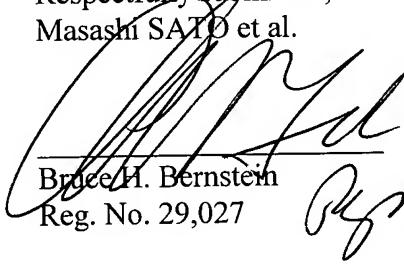
**SUPPLEMENTAL CLAIM OF PRIORITY
SUBMITTING CERTIFIED COPY**

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

Further to the Claim of Priority filed July 8, 2003 and as required by 37 C.F.R. 1.55,
Applicant hereby submits a certified copy of the application upon which the right of priority is
granted pursuant to 35 U.S.C. §119, i.e., of Japanese Application No.2002-199797, filed July 9,
2002.

Respectfully submitted,
Masashi SATO et al.


Bruce H. Bernstein
Reg. No. 29,027

August 26, 2003
GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.
1950 Roland Clarke Place
Reston, VA 20191
(703) 716-1191

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 1 9 9 7 9 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 1 9 9 7 9 7]

出 願 人 住 友 電 装 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

FP03-10905

2 0 0 3 年 8 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 6 2 6 2 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 184130

【提出日】 平成14年 7月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 23/00

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 住友電装株式会社
 内

 【氏名】 佐藤 正史

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号 住友電装株式会社
 内

 【氏名】 松本 慎一

【特許出願人】

 【識別番号】 000183406

 【住所又は居所】 三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号

 【氏名又は名称】 住友電装株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100062144

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

 【識別番号】 100086405

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 河宮 治

【選任した代理人】

 【識別番号】 100083356

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 柴田 康夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9816794

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 オレフィン系樹脂組成物および被覆電線

【特許請求の範囲】

- 【請求項 1】 (A) メルトフローレートが 5 以下のプロピレンポリマー 60～90 質量部、
- (B) 下記の群：
- (B1) 熱可塑性スチレン系エラストマー、
- (B2) 酸成分により変性された熱可塑性スチレン系エラストマー、
- (B3) 熱可塑性スチレン系エラストマーと酸成分により変性された熱可塑性スチレン系エラストマーとの混合物（ただし、それぞれの量は 5～35 質量部である）、
- (B4) 酸成分により変性されたゴム、
- (B5) 酸成分により変性されたポリオレフィン、
- (B6) ポリオレフィンと酸成分により変性されたポリオレフィンとの混合物（ただし、それぞれの量は 5～35 質量部である）
- より選択されるポリマー 10～40 質量部
- （ただし、プロピレンポリマー (A) とポリマー (B) との合計は 100 質量部）
- 、
- (C) 金属水酸化物、または金属水酸化物と脂肪酸で表面処理された金属水酸化物との混合物 120～220 質量部
- （ただし、ポリマー (B) として (B1) 熱可塑性スチレン系エラストマー、(B2) 酸成分により変性された熱可塑性スチレン系エラストマーまたは (B5) 酸成分により変性されたポリオレフィンを用いる場合は、金属水酸化物および脂肪酸で表面処理された金属水酸化物を併用し、前者を 200～20 質量部、後者を 20～100 質量部の量で用い、両者合計で 120～220 質量部とする。）
- 並びに
- (D) 窒素含有化合物 5～40 質量部
- を含んでなるオレフィン系樹脂組成物。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のオレフィン系樹脂組成物により被覆された

電線。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィン系樹脂組成物および被覆電線に関し、更に詳しくは、自動車用電線の被覆材料に要求される難燃性、耐老化性、柔軟性、加工性などの特性を満足する、ハロゲンフリーオレフィン系樹脂組成物、およびそのようなハロゲンフリーオレフィン系樹脂組成物により被覆した電線に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車用電線の被覆材料として、これまで主としてポリ塩化ビニルが使用されてきた。それは、ポリ塩化ビニルが機械的強度、電線押出加工性、柔軟性、着色性、経済性の点で優れていたからである。

しかし、最近の地球環境対策を考慮して、自動車用電線の被覆を含め、自動車用部品の製造に、ポリ塩化ビニルに代えてハロゲンフリーの樹脂材料が使用されるようになってきている。

【0003】

燃焼時にハロゲンガスのような有毒ガスを発生しないという利点を有する耐磨耗性樹脂組成物として、ポリオレフィンベースポリマーに、難燃剤として金属水酸化物を配合したハロゲンフリー樹脂組成物が知られている（特開平7-176219号公報、特開平7-78518号公報など）。

しかし、開示されている樹脂組成物が自己消火性を有する程度に難燃化するには、多量の金属水酸化物を添加する必要があるが、多量の金属水酸化物を添加すると、組成物の耐磨耗性や引張強度などの機械的強度が極端に低下するという問題が生じる。機械的強度の低下を避けるために、比較的硬度の高いポリプロピレンや高密度ポリエチレンの量を増やすことが考えられるが、そうすると被覆電線の柔軟性が損なわれ、加工性も悪くなってしまう。

【0004】

また、ポリオレフィンの難燃性を改良するために、難燃剤としての金属水酸化

物またはリン酸塩縮合物に加えて、窒素含有化合物（メラミンシアヌレートまたはメラミン）を添加した組成物が知られている（特開平2-75642号公報、特開2000-178386号公報、特開2000-294036号公報、特開平9-316250号公報など）。しかし、これら窒素含有化合物を含むポリオレフィン組成物の難燃性および加工性は、なお不十分なものであり、改良が求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、自動車用電線の被覆材料に要求される難燃性、耐老化性、柔軟性、加工性などの特性をバランスよく満足する、ハロゲンフリーオレフィン系樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記課題を解決するために、

(A) メルトフローレートが5以下のプロピレンポリマー60～90質量部、

(B) 下記の群：

(B1) 熱可塑性スチレン系エラストマー、

(B2) 酸成分により変性された熱可塑性スチレン系エラストマー、

(B3) 熱可塑性スチレン系エラストマーと酸成分により変性された熱可塑性スチレン系エラストマーとの混合物（ただし、それぞれの量は5～35質量部である）、

(B4) 酸成分により変性されたゴム、

(B5) 酸成分により変性されたポリオレフィン、

(B6) ポリオレフィンと酸成分により変性されたポリオレフィンとの混合物（ただし、それぞれの量は5～35質量部である）

より選択されるポリマー10～40質量部

（ただし、プロピレンポリマー（A）とポリマー（B）との合計は100質量部）

、

(C) 金属水酸化物、または金属水酸化物と脂肪酸で表面処理された金属水酸

化物との混合物 120～220 質量部

(ただし、ポリマー (B) として (B1) 熱可塑性スチレン系エラストマー、(B2) 酸成分により変性された熱可塑性スチレン系エラストマーまたは (B5) 酸成分により変性されたポリオレフィンを用いる場合は、金属水酸化物および脂肪酸で表面処理された金属水酸化物を併用し、前者を 200～20 質量部、後者を 20～100 質量部の量で用い、両者合計で 120～220 質量部とする。)、並びに

(D) 窒素含有化合物 5～40 質量部
を含んでなるオレフィン系樹脂組成物
を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の組成物に含まれる各成分について説明する。

本発明の組成物に含まれるメルトフローレート (MFR) が 5 以下のプロピレンポリマー (A) とは、プロピレンホモポリマー、プロピレンコポリマー、例えばプロピレンを主成分 (50 質量%超) とする、プロピレンーエチレンまたはプロピレンーブテンランダムコポリマー若しくはプロピレンーエチレンープロピレンブロックコポリマーであって、MFR が 5 以下のものを言う。これらの 2 種以上の混合物を用いることもできる。

このような MFR が 5 以下のプロピレンポリマーの例は、株式会社トクヤマから市販されている RB610A、RB410、RB110 などである。

MFR が 5 以下のプロピレンポリマー (A) の割合が上記上限を越えると、組成物の柔軟性が損なわれ、加工が困難になり、一方、MFR が 5 以下のプロピレンポリマー (A) の割合が上記下限より少なくなると、組成物の耐老化性、加工性が低下する。

なお、MFR は JIS K 6921-2 に従って測定した値である。

【0008】

本発明では、プロピレンポリマー (A) に加えて、

(B1) 熱可塑性スチレン系エラストマー、

- (B2) 酸成分により変性された熱可塑性スチレン系エラストマー、
(B3) 熱可塑性スチレン系エラストマーと酸成分により変性された熱可塑性スチレン系エラストマーとの混合物、
(B4) 酸成分により変性されたゴム、
(B5) 酸成分により変性されたポリオレフィン
または
(B6) ポリオレフィンと酸成分により変性されたポリオレフィンとの混合物
を第2のポリマー (B) として用いる。

【0009】

熱可塑性スチレン系エラストマー (B1) としては、スチレンーブタジエンブロック共重合体、またはスチレンーエチレンープロピレンブロック共重合体、若しくは、これらブロック共重合体の2重結合を水素添加により飽和させたポリマーが好ましい。あるいは、スチレンーイソプレネブロック共重合体の2重結合を水素化したスチレン系エラストマーも使用できる。

【0010】

酸成分により変性された熱可塑性スチレン系エラストマー (B2) は、熱可塑性スチレン系エラストマー (B1) に、酸成分として不飽和カルボン酸またはその誘導体 (例えば、酸無水物、エステルなど) を、例えばグラフト法や直接法 (共重合) により導入したエラストマーである。

不飽和カルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸などが好ましく使用でき、酸誘導体としては、無水マレイン酸、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステルなどが挙げられる。酸成分の量は、未変性エラストマーに対して0.1～20質量%が好ましい。

【0011】

ポリマー (B) として、第3に、熱可塑性スチレン系エラストマーと酸成分により変性された熱可塑性スチレン系エラストマーとの混合物 (B3) を用いる。これは、成分 (B1) と (B2) との混合物であり、この場合、それぞれの量は5～35質量部とし、合計量を10～40質量部とする。

【0012】

酸成分により変性されたゴム (B4) は、通常のゴム、例えばエチレンープロピレンゴム、エチレンープロピレンージエンゴム、エチレンーブチレンゴムなどに、酸成分として不飽和カルボン酸またはその誘導体 (例えば、酸無水物、エステルなど) を、例えばグラフト法や直接法 (共重合) により導入したエラストマーである。

不飽和カルボン酸またはその誘導体およびそれらの使用量は、成分 (B2) に関連して説明した通りである。

【0013】

酸成分により変性されたポリオレフィン (B5) は、通常のポリオレフィン、好ましくはオレフィンと、(メタ) アクリル酸またはそのエステル若しくは酢酸ビニルとの共重合体などに、酸成分として不飽和カルボン酸またはその誘導体 (例えば、酸無水物、エステルなど) を、例えばグラフト法や直接法 (共重合) により導入したエラストマーである。

不飽和カルボン酸、その誘導体およびそれらの使用量は、成分 (B2) に関連して説明した通りである。

ポリオレフィンの好ましい例は、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸ブチル共重合体などである。

【0014】

ポリオレフィンと酸成分により変性されたポリオレフィンとの混合物 (B6) は、成分 (B5) と、上記のような無変性ポリオレフィンとの混合物である。この場合、それぞれの量は 5 ～ 35 質量部とし、合計量を 10 ～ 40 質量部とする。

【0015】

ポリマー (B) の量は、プロピレンポリマー (A) とポリマー (B) の合計量 (100 質量部) に対して、通常 10 ～ 40 質量部、好ましくは 10 ～ 30 質量部である。

ポリマー (B) の割合が上記上限を越えると、柔軟性が損なわれ、加工性が悪化し、耐老化性も低下する。

【0016】

難燃剤である金属水酸化物 (C) としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどが例示できる。金属水酸化物の平均粒径は、通常 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であるが、これに限定されない。また、金属水酸化物の粒子は、好ましくは、カップリング剤、特にシランカップリング剤（例えば、アミノシランカップリング剤、ビニルシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、メタクリロキシシランカップリング剤など）により表面処理されている。中でも、アミノシランカップリング剤により表面処理された水酸化マグネシウムが特に好ましい。

カップリング剤による表面処理は、金属酸化物を樹脂組成物に配合する前に行ってもよいが、未処理金属酸化物とカップリング剤とを樹脂組成物に別個に配合することによりインテグラルブレンドすることもできる。

【0017】

所望により、金属水酸化物（カップリング剤により表面処理されたものを含む）と共に、高級脂肪酸（例えば、ステアリン酸、オレイン酸など）により表面処理された金属水酸化物を使用することができる。とりわけ、ポリマー (B) として熱可塑性スチレン系エラストマー (B1)、酸成分により変性された熱可塑性スチレン系エラストマー (B2) または酸成分により変性されたポリオレフィン (B5) を用いる場合には、金属水酸化物および脂肪酸で表面処理された金属水酸化物を併用する。

高級脂肪酸により表面処理される金属水酸化物の平均粒径も、通常 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ である。高級脂肪酸による表面処理も、金属酸化物を樹脂組成物に配合する前に行ってもよいが、未処理金属酸化物と高級脂肪酸とを樹脂組成物に別個に配合することによりインテグラルブレンドすることもできる。

【0018】

組成物中のポリマー (A) および (B) の合計量 (100 質量部) に対する金属水酸化物の割合または金属水酸化物と高級脂肪酸表面処理金属水酸化物の合計割合は、通常 $120 \sim 220$ 質量部、好ましくは $140 \sim 200$ 質量部である。金属水酸化物および脂肪酸で表面処理された金属水酸化物を併用する場合には、前者を $200 \sim 20$ 質量部、後者を $20 \sim 100$ 質量部の量で用いる。

金属水酸化物の割合が大きすぎると、組成物の伸びが劣化し、柔軟性、加工性

も損なわれる。一方、金属水酸化物の割合が小さすぎると、組成物の難燃性が改良されない。

【0019】

本発明のオレフィン系樹脂組成物は、難燃性を改良するために、窒素含有化合物 (D) を含む。

窒素含有化合物の好ましい例は、メラミンおよびグアナミンまたはこれらの誘導体、シアヌール酸およびイソシアヌール酸またはこれらの誘導体、若しくは両者の化合物などである。より好ましくは、メラミンシアヌレートが使用される。

窒素含有化合物の平均粒径は、好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以下である。

窒素含有化合物粒子の表面は、コロイダルシリカ、上記のようなカップリング剤または高級脂肪酸のような表面処理剤で処理されていてもよい。

【0020】

組成物中のポリマー (A) および (B) の合計量 (100 質量部) に対する窒素含有化合物 (D) の割合は、通常 5 ~ 40 質量部である。

窒素含有化合物の割合が上記下限より少なければ、組成物の難燃性が十分に改良されず、一方、窒素含有化合物の割合が上記上限を超えると、組成物の引張特性が低下する。

【0021】

本発明のオレフィン系樹脂組成物には、オレフィン系樹脂に通常配合される配合剤、例えば安定剤 (酸化防止剤など)、金属不活性剤 (銅害防止剤など)、滑剤 (脂肪酸、脂肪酸アミド、金属石鹸、炭化水素類 (ワックス) など)、光安定剤、造核剤、帯電防止剤、着色剤、難燃助剤 (ホウ酸亜鉛、シリコン系難燃助剤、窒素系難燃助剤など)、カップリング剤、柔軟剤 (プロセスオイルなど)、架橋助剤 (多官能性モノマーなど) を、上記特性を低下させない範囲の量で添加してもよい。

【0022】

本発明のオレフィン系樹脂組成物は、上記各成分を、通常の方法により混合、混練することにより調製することができる。

本発明の樹脂組成物により電線、特に自動車用電線を被覆する方法は、従来の

方法と同様である。

【0 0 2 3】

本発明のオレフィン系樹脂組成物は、自動車用電線の被覆材料として用いた場合、該被覆材料に要求される難燃性、引張特性、耐老化性、柔軟性などの特性を満足する、優れたハロゲンフリー樹脂組成物である。

【0 0 2 4】

【実施例】

以下、実施例および比較例を示して、本発明をより具体的に説明する。

実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 1 0

表 1 ～ 3 に示す成分を、示された量で混合し、二軸押出機により 2 3 0 ℃で混練し、ペレット状に押し出した。得られたペレットを、空气中、温度 6 0 ℃、常圧で乾燥させた後、押出成型機を使用して、それぞれ 0 . 9 0 mm および 0 . 5 5 mm のダイスおよびニップルを使用し、押出温度は、ダイス 2 4 0 ～ 2 5 0 ℃、ダイスネック 2 5 0 ～ 2 4 0 ℃、シリンダ 2 1 0 ～ 2 3 0 ℃として、導体サイズ AWG 26 (7/0.16TA) に被覆厚 0 . 1 9 5 mm で被覆した。

【0 0 2 5】

この被覆電線について、引張特性（引張強さおよび破断時伸び）、耐老化性、難燃性および加工性を、以下の方法で測定・評価した。

<引張特性>

引張強さおよび破断時伸びは、J A S O（日本自動車技術会）D 6 1 1 に準拠して測定した。

引張強さが 1 0 . 3 MPa 以上、破断時伸びが 1 0 0 % 以上を合格とする。

<耐老化性>

被覆電線を 1 1 3 ℃で 1 6 8 時間保持したのち、引張試験に付した。

老化前の引張強さの 7 0 % 以上、老化前の破断時伸びの 6 5 % 以上を保持していた場合、合格とする。

【0 0 2 6】

<難燃性>

難燃性は、U L 規格燃焼性試験垂直式 VW-1 (Vertical-Wire Flame Test)

により測定した。一回につき 1 5 秒間接炎し、これを 5 回行う。各接炎終了後にバーナーを離し、(1) 1 5 秒以内に炎が消える時は、1 5 秒間おき、(2) 1 5 秒以上炎が消えない場合は消えるまで待つ。そして、トータルで 6 0 秒以上炎が残らないこと；発火しないこと；フラッグの 2 5 % 以上が燃えないこと、をもって合格とする。

<加工性>

電線端末皮剥時、ヒゲの形成の有無により評価した。

結果を表 1 ～ 2 に示す。

【 0 0 2 7 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
PP (ﾌﾟﾛｯｸ) ¹⁾	6 0	5 0		5 0	6 0
PP (ﾗﾝﾀﾞﾑ) ²⁾			6 0	4 0	2 0
PP (ｷｬ) ³⁾		2 0			
ｽﾁﾚﾝ系ｴﾗｽﾄﾑ- ⁴⁾	4 0	3 0	4 0	1 0	2 0
水酸化ﾏｸﾞﾆｼｳﾑ ⁵⁾	1 4 0	1 2 0	1 2 0	1 0 0	2 0 0
脂肪酸処理水酸化 ﾏｸﾞﾆｼｳﾑ ⁶⁾	6 0	4 0	1 0 0	2 0	2 0
ﾏﾙﾐﾝｼｱﾑﾚｰﾄ ⁷⁾	1 0	2 0	5	4 0	1 0
老化防止剤 ⁸⁾	1	1	1	1	1
金属不活性剤 ⁹⁾				0. 5	
合計	3 1 1	2 8 1	3 2 6	2 6 1. 5	3 3 1
引張試験	合格	合格	合格	合格	合格
老化試験	合格	合格	合格	合格	合格
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	合格	合格	合格	合格	合格

【 0 0 2 8 】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
PP (フロック) ¹⁾	100		80	90	
PP (ラタム) ²⁾					70
PP (杵) ³⁾		50			
スチレン系エラストマー ⁴⁾		50	20	10	30
水酸化マグネシウム ⁵⁾	130	170		160	170
脂肪酸処理水酸化 マグネシウム ⁶⁾	50	20	180		10
メラミンシアヌレート ⁷⁾	30	20	20	25	20
老化防止剤 ⁸⁾	1	1	1	1	1
金属不活性剤 ⁹⁾		0.5			0.5
合計	311	311.5	301	286	301.5
引張試験	合格	合格	合格	合格	合格
老化試験	合格	不合格	合格	不合格	不合格
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	不合格	不合格	不合格	合格	合格

【0029】

【表 3】

	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
PP (フロック) ¹⁾	70	80		90	70
PP (ラタム) ²⁾			60		
PP (杵) ³⁾					
スチレン系エラストマー ⁴⁾	30	20	40	10	30
水酸化マグネシウム ⁵⁾	60	60	220	130	130
脂肪酸処理水酸化 マグネシウム ⁶⁾	120	40	20	20	30
メラミンシアヌレート ⁷⁾	20	20	5		50
老化防止剤 ⁸⁾	1	1	1	1	1
金属不活性剤 ⁹⁾				0.5	0.5
合計	301	221	346	251.5	311.5
引張試験	合格	合格	不合格	合格	不合格
老化試験	合格	合格	合格	合格	合格
難燃性	合格	不合格	合格	不合格	合格
加工性	不合格	合格	不合格	合格	合格

【0030】

表 1～3 の注：

- 1) プロピレンーエチレンブロックコポリマー (MFR 0.5) (株式会社トクヤマ製 RB 610A)。
- 2) プロピレンーエチレンランダムコポリマー (MFR 0.5) (株式会社トクヤマ製 RB 410)。
- 3) ポリプロピレン (MFR 0.5) (株式会社トクヤマ製 RB 110)。
- 4) スチレンとブタジエンのブロック共重合体の二重結合を水素添加により飽和させたスチレン系エラストマー (旭化成株式会社製タフテック H1041)。
- 5) マーチンスベルグ製 MAGNIFIN H10 (無処理)。
- 6) 協和株式会社製 キスマ 5A (脂肪酸処理)。
- 7) 日産化学株式会社製 MC 640。
- 8) チバ・スペシャリティーズ・ケミカルズ製 Irganox 1010。
- 9) 旭電化株式会社製 CDA-1。

【0031】

比較例 1 の結果から分かるように、熱可塑性スチレン系エラストマー (B1) を用いなければ、樹脂組成物の加工性が劣る。一方、比較例 2 の結果から分かるように、熱可塑性スチレン系エラストマー (B1) の量が多すぎると、樹脂組成物の耐老化性および加工性が劣る。

比較例 3 および 6 の結果から分かるように、金属酸化物として脂肪酸処理金属酸化物のみを用いるか、脂肪酸処理金属酸化物が多すぎると、樹脂組成物の加工性が劣る。一方、比較例 4 および 5 の結果から分かるように、脂肪酸処理金属酸化物を用いないか、その量が少なければ、樹脂組成物の耐老化性が劣る。

比較例 7 の結果から分かるように、金属酸化物と脂肪酸処理金属酸化物との合計量が少なければ、樹脂組成物の難燃性が劣る。

比較例 8 の結果から分かるように、金属酸化物の量が多すぎると、樹脂組成物の引張特性および難燃性が劣る。

比較例 9 および 10 の結果から分かるように、窒素含有化合物を用いなければ樹脂組成物の難燃性が劣り、一方、窒素化合物の量が多すぎると、樹脂組成物の

引張特性が劣る。

【0032】

実施例 6～10 および比較例 11～20

表 4～6 に示す成分を示された量で使用する以外は実施例 1～5 と同じ方法により被覆電線を製造し、その特性を評価した。結果を表 4～6 に示す。

【0033】

【表 4】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
PP (ブロッカ) ¹⁾		80	20	90	
PP (ランダム) ²⁾			40		70
PP (結晶) ³⁾	60				
変性スチレン系エラストマー ¹⁰⁾	40	20	40	10	30
水酸化マグネシウム ⁵⁾	120	120	120	100	200
脂肪酸処理水酸化 マグネシウム ⁶⁾	60	40	100	20	20
メラミンスレート ⁷⁾	10	20	5	40	8
老化防止剤 ⁸⁾	1	1	1	1	1
金属不活性剤 ⁹⁾	0.5		0.5		
合計	291.5	281	326.5	261	329
引張試験	合格	合格	合格	合格	合格
老化試験	合格	合格	合格	合格	合格
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	合格	合格	合格	合格	合格

【0034】

【表 5】

	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15
PP (ブロック) ¹⁾	100	50	40	90	70
PP (ランダム) ²⁾			40		
PP (柁) ³⁾					
変性スチレン系エラストマー ¹⁰⁾		50	20	10	30
水酸化マグネシウム ⁵⁾	130	160		190	180
脂肪酸処理水酸化 マグネシウム ⁶⁾	50	20	200		10
メラミンアズレート ⁷⁾	30	20	5	10	20
老化防止剤 ⁸⁾	1	1	1	1	1
金属不活性剤 ⁹⁾			0.5	0.5	
合計	311	301	306.5	301.5	311
引張試験	合格	合格	合格	合格	合格
老化試験	合格	不合格	合格	不合格	不合格
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	不合格	不合格	不合格	合格	合格

【0035】

【表 6】

	比較例 16	比較例 17	比較例 18	比較例 19	比較例 20
PP (ブロック) ¹⁾	30		40	90	70
PP (ランダム) ²⁾	40		20		
PP (柁) ³⁾		70			
変性スチレン系エラストマー ¹⁰⁾	30	30	40	10	30
水酸化マグネシウム ⁵⁾	60	80	220	130	120
脂肪酸処理水酸化 マグネシウム ⁶⁾	120	20	20	20	40
メラミンアズレート ⁷⁾	20	20	10		50
老化防止剤 ⁸⁾	1	1	1	1	1
金属不活性剤 ⁹⁾			0.5		
合計	301	221	351.5	251	311
引張試験	合格	合格	不合格	合格	不合格
老化試験	合格	合格	不合格	合格	不合格
難燃性	合格	不合格	合格	不合格	合格
加工性	不合格	合格	不合格	合格	合格

【0036】

表4～6の注:

1)～3)、5)～9)表1～3の注参照。

10) スチレンとブタジエンのブロック共重合体の二重結合を水素添加により飽和させたスチレン系エラストマーをさらに無水マレイン酸により変性したエラストマー(旭化成株式会社製タフテックM1913)。

【0037】

比較例11の結果から分かるように、酸成分により変性された熱可塑性スチレン系エラストマー(B2)を用いなければ、樹脂組成物の加工性が劣る。一方、比較例12の結果から分かるように、酸成分により変性された熱可塑性スチレン系エラストマー(B2)の量が多すぎると、樹脂組成物の耐老化性および加工性が劣る。

比較例13および16の結果から分かるように、金属酸化物として脂肪酸処理金属酸化物のみを用いるか、脂肪酸処理金属酸化物が多すぎると、樹脂組成物の加工性が劣る。一方、比較例14および15の結果から分かるように、脂肪酸処理金属酸化物を用いないか、その量が少なければ、樹脂組成物の耐老化性が劣る。

比較例17の結果から分かるように、金属酸化物と脂肪酸処理金属酸化物との合計量が少なければ、樹脂組成物の難燃性が劣る。

比較例18の結果から分かるように、金属酸化物の量が多すぎると、樹脂組成物の引張特性および耐老化性が劣る。

比較例19および20の結果から分かるように、窒素含有化合物を用いなければ樹脂組成物の難燃性が劣り、一方、窒素化合物の量が多すぎると、樹脂組成物の引張特性および耐老化性が劣る。

【0038】

実施例11～15および比較例21～29

表7～9に示す成分を示された量で使用する以外は実施例1～5と同じ方法により被覆電線を製造し、その特性を評価した。結果を表7～9に示す。

【0039】

【表 7】

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 4	実施例 5
PP (フロック) ¹⁾	30	70	30	60	90
PP (ランダム) ²⁾			30		
PP (ホモ) ³⁾	30				
変性スチレン系エラストマー ¹⁰⁾	20	10	5	35	5
スチレン系エラストマー ⁴⁾	20	20	35	5	5
水酸化マグネシウム ⁵⁾	180	160	220	120	160
メタシアスレート ⁷⁾	10	20	5	40	20
老化防止剤 ⁸⁾	1	1	1	1	1
金属不活性剤 ⁹⁾		0.5			
合計	291	281.5	326	261	329
引張試験	合格	合格	合格	合格	合格
老化試験	合格	合格	合格	合格	合格
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	合格	合格	合格	合格	合格

【0040】

【表 8】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
PP (フロック) ¹⁾	95	50	40		60
PP (ランダム) ²⁾			45		
PP (ホモ) ³⁾				60	
変性スチレン系エラストマー ¹⁰⁾	5	20		40	
スチレン系エラストマー ⁴⁾		30	5		40
水酸化マグネシウム ⁵⁾	170	180	190	200	200
メタシアスレート ⁷⁾	30	20	10	20	20
老化防止剤 ⁸⁾	1	1	1	1	1
金属不活性剤 ⁹⁾				0.5	0.5
合計	301	301	301	321.5	321.5
引張試験	不合格	合格	不合格	合格	不合格
老化試験	不合格	合格	不合格	不合格	不合格
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	不合格	不合格	不合格	合格	合格

【0041】

【表 9】

	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
PP (ブロック) ¹⁾	70	60		60
PP (ランダム) ²⁾				
PP (杵) ³⁾			60	
変性スチレン系エラストマー ¹⁰⁾	10	20	20	10
スチレン系エラストマー ⁴⁾	20	20	20	30
水酸化マグネシウム ⁵⁾	110	230	150	150
マリンシアヌレート ⁷⁾	30	20		50
老化防止剤 ⁸⁾	1	1	1	1
金属不活性剤 ⁹⁾			0.5	
合計	241	351	251.5	301
引張試験	合格	合格	合格	不合格
老化試験	合格	不合格	合格	不合格
難燃性	不合格	合格	不合格	合格
加工性	合格	不合格	合格	合格

【0042】

表 7～9 の注:

1)～5)、7)～9) 表 1～3 の注参照。

10) 表 4～6 の注参照。

【0043】

比較例 21 および 23 の結果から分かるように、プロピレンポリマー (A) の量が多すぎると、すなわちポリマー (B) の量が少なすぎると、樹脂組成物の引張特性、耐老化性および加工性が劣る。一方、比較例 22 の結果から分かるように、ポリマー (B) の量が多すぎると、樹脂組成物の加工性が劣る。

比較例 24 および 25 の結果から分かるように、変性スチレン系エラストマーまたはスチレン系エラストマーを単独で用いた場合、脂肪酸処理金属酸化物を金属酸化物と併用しなければ、樹脂組成物の耐老化性および／または引張特性が劣る。

比較例 26 および 27 の結果から分かるように、金属酸化物の量が少なすぎると、樹脂組成物の難燃性が劣り、一方、金属酸化物の量が多すぎると、樹脂組成物の耐老化性および加工性が劣る。

比較例 28 および 29 の結果から分かるように、窒素含有化合物を用いなければ樹脂組成物の難燃性が劣り、一方、窒素化合物の量が多すぎると、樹脂組成物の引張特性および耐老化性が劣る。

【0044】

実施例 16～20 および比較例 30～35

表 10～12 に示す成分を示された量で使用する以外は実施例 1～5 と同じ方法により被覆電線を製造し、その特性を評価した。結果を表 10～12 に示す。

【0045】

【表 10】

	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
PP (ブロック) ¹⁾	30	80	40	50	60
PP (ランダム) ²⁾			50		
PP (杵) ³⁾	30			20	
変性エチレン-プロピレンゴム ¹¹⁾	40	20	10	30	40
水酸化マグネシウム ⁵⁾	190	160	160	120	220
メラミンスレート ⁷⁾	10	20	20	40	5
老化防止剤 ⁸⁾	1	1	1	1	1
金属不活性剤 ⁹⁾		0.5	0.5		
合計	301	281.5	281.5	261	326
引張試験	合格	合格	合格	合格	合格
老化試験	合格	合格	合格	合格	合格
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	合格	合格	合格	合格	合格

【0046】

【表 1 1】

	比較例 30	比較例 31	比較例 32	比較例 33	比較例 34
PP (フロック) ¹⁾	95	50	40		80
PP (ランダム) ²⁾			30		
PP (杵) ³⁾				70	
変性エチレン-プロピレンゴム ¹⁾	5	50	30	30	20
水酸化マグネシウム ⁵⁾	160	180	110	230	170
メラミンスレート ⁷⁾	30	20	30	5	
老化防止剤 ⁸⁾	1	1	1	1	1
金属不活性剤 ⁹⁾	0.5				0.5
合計	291.5	301	241	336	271.5
引張試験	不合格	合格	合格	合格	合格
老化試験	不合格	合格	合格	不合格	合格
難燃性	合格	合格	不合格	合格	不合格
加工性	不合格	不合格	合格	合格	合格

【0047】

【表 1 2】

	比較例 35
PP (フロック) ¹⁾	70
PP (ランダム) ²⁾	
PP (杵) ³⁾	
変性エチレン-プロピレンゴム ¹⁾	30
水酸化マグネシウム ⁵⁾	180
メラミンスレート ⁷⁾	50
老化防止剤 ⁸⁾	1
金属不活性剤 ⁹⁾	
合計	331
引張試験	不合格
老化試験	不合格
難燃性	合格
加工性	合格

【0048】

表 10～12 の注:

1)～3)、5)、7)～9) 表 1～3 の注参照。

11) 無水マレイン酸により変性されたエチレン-プロピレンゴム (JSR 製 T7741P)。

【0049】

比較例 30 の結果から分かるように、プロピレンポリマー (A) の量が多すぎる、すなわち酸成分変性ゴム (B4) の量が少なすぎると、樹脂組成物の引張特性、耐老化性および加工性が劣る。一方、比較例 31 の結果から分かるように、酸成分変性ゴム (B4) の量が多すぎると、樹脂組成物の加工性が劣る。

比較例 32 および 33 の結果から分かるように、金属酸化物の量が少なすぎると、樹脂組成物の難燃性が劣り、一方、金属酸化物の量が多すぎると、樹脂組成物の耐老化性が劣る。

比較例 34 および 35 の結果から分かるように、窒素含有化合物を用いなければ樹脂組成物の難燃性が劣り、一方、窒素化合物の量が多すぎると、樹脂組成物の引張特性および耐老化性が劣る。

【0050】

実施例 21～25 および比較例 36～45

表 13～15 に示す成分を示された量で使用する以外は実施例 1～5 と同じ方法により被覆電線を製造し、その特性を評価した。結果を表 13～15 に示す。

【0051】

【表 13】

	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25
PP (ブロッカ) ¹⁾	30	80	60	40	
PP (ランダム) ²⁾				50	65
PP (杵) ³⁾	30				
変性 EVA ¹²⁾	40	20	40	10	35
水酸化マグネシウム ⁵⁾	140	100	120	100	200
脂肪酸処理水酸化 マグネシウム ⁶⁾	60	60	100	20	20
マリンシアレート ⁷⁾	10	20	5	40	5
老化防止剤 ⁸⁾	1	1	1	1	1
金属不活性剤 ⁹⁾	0.5	0.5			
合計	331.5	281.5	326	261	326
引張試験	合格	合格	合格	合格	合格
老化試験	合格	合格	合格	合格	合格
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	合格	合格	合格	合格	合格

【0052】

【表 14】

	比較例 36	比較例 37	比較例 38	比較例 39	比較例 40
PP (ブロッカ) ¹⁾	100	30	40	80	70
PP (ランダム) ²⁾		20	40		
PP (杵) ³⁾					
変性 EVA ¹²⁾		50	20	20	30
水酸化マグネシウム ⁵⁾	130	160		190	180
脂肪酸処理水酸化 マグネシウム ⁶⁾	50	20	200		10
マリンシアレート ⁷⁾	30	20	5	10	5
老化防止剤 ⁸⁾	1	1	1	1	1
金属不活性剤 ⁹⁾				0.5	0.5
合計	331	301	306	301.5	296.5
引張試験	合格	合格	合格	不合格	合格
老化試験	合格	不合格	合格	不合格	不合格
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	不合格	不合格	不合格	合格	合格

【0053】

【表15】

	比較例 41	比較例 42	比較例 43	比較例 44	比較例 45
PP (ブロッカ) ¹⁾		70		60	70
PP (ランダム) ²⁾	80		70		
PP (杵) ³⁾				20	
変性 EVA ¹²⁾	20	30	30	20	30
水酸化マグネシウム ⁵⁾	60	80	220	120	100
脂肪酸処理水酸化 マグネシウム ⁶⁾	120	30	20	40	60
メラミンスレート ⁷⁾	20	20	10		50
老化防止剤 ⁸⁾	1	1	1	1	1
金属不活性剤 ⁹⁾				0.5	0.5
合計	301	231	351	261.5	311.5
引張試験	合格	合格	不合格	合格	不合格
老化試験	合格	合格	不合格	合格	不合格
難燃性	合格	不合格	合格	不合格	合格
加工性	不合格	合格	不合格	合格	不合格

【0054】

表13～15の注:

1)～3)、5)～9) 表1～3の注参照。

12) 無水マレイン酸により変性されたエチレン-酢酸ビニル共重合体 (三井デュポンケミカル株式会社製VR103)。

【0055】

比較例36の結果から分かるように、酸成分により変性されたポリオレフィン (B5) を用いなければ、樹脂組成物の加工性が劣る。一方、比較例37の結果から分かるように、酸成分により変性されたポリオレフィン (B5) の量が多すぎると、樹脂組成物の耐老化性および加工性が劣る。

比較例38および41の結果から分かるように、金属酸化物として脂肪酸処理金属酸化物のみを用いるか、脂肪酸処理金属酸化物が多すぎると、樹脂組成物の加工性が劣る。一方、比較例39および40の結果から分かるように、脂肪酸処理金属酸化物を用いなければ、その量が少なければ、樹脂組成物の耐老化性が劣る。

。

比較例 4 2 の結果から分かるように、金属酸化物と脂肪酸処理金属酸化物との合計量が少なければ、樹脂組成物の難燃性が劣る。

比較例 4 3 の結果から分かるように、金属酸化物の量が多すぎると、樹脂組成物の引張特性および難燃性が劣る。

比較例 4 4 および 4 5 の結果から分かるように、窒素含有化合物を用いなければ樹脂組成物の難燃性が劣り、一方、窒素化合物の量が多すぎると、樹脂組成物の引張特性、耐老化性および加工性が劣る。

【0056】

実施例 26～30 および比較例 46～54

表 16～18 に示す成分を示された量で使用する以外は実施例 1～5 と同じ方法により被覆電線を製造し、その特性を評価した。結果を表 16～18 に示す。

【0057】

【表 16】

	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30
PP (ブロック) ¹⁾	40	70	30		90
PP (ランダム) ²⁾			30	60	
PP (杵) ³⁾	20				
変性 EVA ^{1 2)}	20	10	5	35	5
EVA ^{1 3)}		20	35	5	5
EEA ^{1 4)}	20				
水酸化マグネシウム ⁵⁾	170	160	220	120	160
ポリシランレート ⁷⁾	10	20	5	40	20
老化防止剤 ⁸⁾	1	1	1	1	1
金属不活性剤 ⁹⁾	0.5	0.5			0.5
合計	281.5	281.5	326	261	329.5
引張試験	合格	合格	合格	合格	合格
老化試験	合格	合格	合格	合格	合格
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	合格	合格	合格	合格	合格

【0058】

【表 17】

	比較例 46	比較例 47	比較例 48	比較例 49	比較例 50
PP (ﾌﾟﾛｯｸ) ¹⁾	95	50		60	60
PP (ﾗﾝﾀﾞﾑ) ²⁾					
PP (ｷｬ) ³⁾			95		
変性 EVA ^{1 2)}	5	30		40	
EVA ^{1 3)}		20			40
EEA ^{1 4)}			5		
水酸化マグネシウム ⁵⁾	180	160	200	160	200
ラジカル捕捉剤 ⁷⁾	30	20	10	20	20
老化防止剤 ⁸⁾	1	1	1	1	1
金属不活性剤 ⁹⁾				0.5	
合計	311	281	311	281.5	321
引張試験	不合格	合格	不合格	合格	不合格
老化試験	不合格	合格	不合格	不合格	不合格
難燃性	合格	合格	合格	合格	合格
加工性	不合格	不合格	不合格	合格	合格

【0059】

【表 18】

	比較例 51	比較例 52	比較例 53	比較例 54
PP (ﾌﾟﾛｯｸ) ¹⁾	60		70	
PP (ﾗﾝﾀﾞﾑ) ²⁾		50		60
PP (ｷｬ) ³⁾				
変性 EVA ^{1 2)}	30	30	10	40
EVA ^{1 3)}		20	20	
EEA ^{1 4)}	10			
水酸化マグネシウム ⁵⁾	110	230	160	160
ラジカル捕捉剤 ⁷⁾	30	5		50
老化防止剤 ⁸⁾	1	1	1	1
金属不活性剤 ⁹⁾			0.5	
合計	241	336	261.5	311
引張試験	合格	合格	合格	不合格
老化試験	合格	不合格	合格	不合格
難燃性	不合格	合格	不合格	合格
加工性	合格	不合格	合格	合格

【0060】

表16～18の注:

1)～3)、5)、7)～9) 表1～3の注参照。

12) 表13～15の注参照。

13) エチレン-酢酸ビニル共重合体 (三井デュポンケミカル株式会社製 EV 360)。

14) エチレン-酢酸エチル共重合体 (三井デュポンケミカル株式会社製 A 714)。

【0061】

比較例 46 および 48 の結果から分かるように、プロピレンポリマー (A) の量が多すぎると、すなわちポリマー (B) の量が少なすぎると、樹脂組成物の引張特性、耐老化性および加工性が劣る。一方、比較例 47 の結果から分かるように、ポリマー (B) の量が多すぎると、樹脂組成物の加工性が劣る。

比較例 49 の結果から分かるように、酸成分により変性されたポリオレフィン (B5) を単独でポリマー (B) として用いた場合、脂肪酸により表面処理された金属酸化物を金属酸化物と併用しなければ、樹脂組成物の耐老化性が劣る。

比較例 50 の結果から分かるように、ポリマー (B) として、酸成分により変性していないポリオレフィンを用いると、樹脂組成物の引張特性および耐老化性が劣る。

比較例 51 および 52 の結果から分かるように、金属酸化物の量が少なすぎると、樹脂組成物の難燃性が劣り、一方、金属酸化物の量が多すぎると、樹脂組成物の耐老化性および加工性が劣る。

比較例 53 および 54 の結果から分かるように、窒素含有化合物を用いなければ樹脂組成物の難燃性が劣り、一方、窒素化合物の量が多すぎると、樹脂組成物の引張特性および耐老化性が劣る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 自動車用電線の被覆材料に要求される難燃性、耐老化性、柔軟性、加工性などの特性をバランスよく満足する、ハロゲンフリーオレフィン系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) メルトフローレートが5以下のプロピレンポリマー；
(B1) 熱可塑性スチレン系エラストマー、(B2) 酸成分により変性された熱可塑性スチレン系エラストマー、(B3) (B1) と (B2) との混合物、(B4) 酸成分により変性されたゴム、(B5) 酸成分により変性されたポリオレフィンまたは (B6) ポリオレフィンと (B5) との混合物；(C) 金属水酸化物、または金属水酸化物と脂肪酸で表面処理された金属水酸化物との混合物；および (D) 窒素含有化合物を含むオレフィン系樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 1 9 9 7 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 4 0 6]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

三重県四日市市西末広町 1 番 1 4 号

氏 名

住友電装株式会社